

154/3

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
BEFORE THE BOARD OF PATENT APPEALS AND INTERFERENCES

In re Application of:

Fumio ABE et al.

Serial No.: 08/857,585

Filed: May 16, 1997

For: HEATER AND CATALYTIC CONVERTER



Group Art Unit: 1764

Examiner: Nadine Preisch

RECEIVED
JUN - 0 2000
TC 1700 MAIL ROOM

REPLY BRIEF

Commissioner for Patents
Washington, D. C. 20231

Sir:

Appellants provide herewith additional argument in rebuttal to arguments presented in the Examiner's Answer mailed April 6, 2000.

I. THE TEACHINGS OF THE PRIMARY REFERENCE AND EBERLY, JR., ET AL. '488 ARE NOT PROPERLY COMBINABLE BECAUSE CONDITIONS DURING AUTOMOBILE EXHAUST GAS PURIFICATION SYSTEM USE DIFFER FROM CONDITIONS DURING HYDROCARBON CONVERSIONS

Claims 3, 5, 6, 12, and 14 stand rejected under 35 USC 103 as unpatentable over Hei '247 in view of Eberly, Jr. et al. '488. A major issue in the appeal is whether one of ordinary skill in the art would seek to modify the ratio of silica to alumina disclosed in the primary reference with a higher ratio disclosed in the secondary reference. Argument has been presented in the Brief On Appeal why one of ordinary skill in the art would not be led to such a combination. See pages 6 to 10 of that paper.

Eberly, Jr. et al. '488 is directed to catalyst used in reforming (conversion reaction) or hydrocracking while the present invention is directed to a system that is used for the purification of exhaust gas.

In exhaust gas purification, tentatively absorbed HC in a zeolite in the exhaust gas purification system is desorbed and burnt out when the catalyst is warmed up to a temperature at which the catalyst burns desorbed HC effectively. The reaction undertaken is not a conversion reaction in the sense of reforming or hydrocracking hydrocarbons.

Reforming operations are generally carried out at temperatures of 500°C or less and, of course, the zeolite used in such an operation is exposed to such temperatures. See, for example, the marked-up copies of four pages of a pertinent Japanese language text about zeolite. In contrast, zeolite used in an exhaust gas purification system is exposed to temperatures of 850°C and more. See, e.g., Table 1 at page 22 of the specification.

The Examiner justifies the reference combination on the ground that "it is desirable for compositions to be thermally stable for exhaust gas treatment process due to the high temperatures involved"; see page 2, lines 13 and 14 of the Answer. Appellants respectfully submit that the discussion of thermal stability in Eberly, Jr. et al. '488 would not lead the artisan to apply such a

teaching directly to a zeolite used for automobile exhaust gas purification systems.

Appellants also respectfully point out that even though Eberly, Jr. et al. '488 suggests using a ratio of silica to alumina of 50 or more, the highest ratio shown in the working examples of the reference is 29. See Table IV at column 9.

Moreover, when preparing reforming catalysts, the number of cations attached to the aluminum in the aluminum sites to be replaced by catalytic material in the lattice is important. The number of cations in the aluminum sites has a direct influence on the amount of the catalytic metal used for hydrocracking. In other words, a zeolite having a relatively lower Si/Al ratio is usually preferred for hydrocracking because the thermal stability of such zeolite is satisfactory for those purposes.

In contrast, ion exchanged-zeolite used in the exhaust gas purification system of the present invention is stated to have an Si/Al ratio of 40 or more because a ratio of less than 40 causes the zeolite to have a hydrophilic property that is unsuitable for automobile exhaust gas purification systems; see the discussion in the specification at page 9, lines 15 to 20.

II. THE ALKALI METAL CONTENT CONTROL

The Examiner asserts in the first full paragraph on page 5 of the Answer that appellants' arguments regarding alkali metal content control are not persuasive because "less" embraces 0% and the primary reference shows 0%. Appellants respectfully dispute this position because there is no recognition of controlling alkali metal content in the prior art. Indeed, the paragraph bridging pages 5 and 6 of the English translation of the primary reference gives a formula for zeolite where sodium and potassium may be present. There clearly is no recognition or suggestion of control of alkali metal content and that the control is a result-effective one.

III. NO NEED TO HAVE A BET RECITATION IN THE CLAIMS

The Examiner asserts in the paragraph bridging pages 6 and 7 of the Answer that a reference need not teach the significance of BET because the term is "not defined in the claims." Appellants respectfully submit that it is not necessary for the claims to define the term before that property is assessed when considering patentability over the prior art. The value appears in the specification and appellants presented argument for patentability based thereupon during prosecution and in the Brief On Appeal at pages 10 and 11 under D. THE RESULT-EFFECTIVE VARIABLE IN APPELLANTS' CLAIMS. The third and fourth lines from the bottom of page 10 of the Brief On Appeal defines a high BET as "a specific

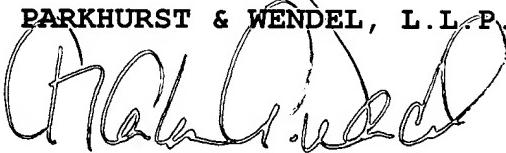
surface area at a high temperature." See also page 22 of the specification, particularly TABLE 1 and the paragraph immediately underneath the table. The showing regarding BET is evidence that may not be ignored when considering that patentability of the claimed invention over the prior art. Appellants submit with respect that the assertion in the second full paragraph of page 7 of the Answer about the BET characteristic as "not...critical to the composition" is clear reversible error.

IV. CONCLUSION

For the reasons presented in the Brief On Appeal filed March 10, 2000 and the reasons developed herein, it is respectfully submitted that claims 3, 5, 6, 12, and 14 are patentable and the rejection should be withdrawn.

Respectfully submitted,

PARKHURST & WENDEL, L.L.P.


Charles A. Wendel
Registration No. 24,453

June 6, 2000

Date

CAW/ch/jck

Enclosures:

4 Japanese text pages about
zeolite with annotations

Attorney Docket No.: WATK:040E

PARKHURST & WENDEL, L.L.P.
1421 Prince Street, Suite 210
Alexandria, Virginia 22314-2805
Telephone: (703) 739-0220

Catalytic cracking of hydrocarbons by zeolites

4 ゼオライトの利用

表 4.3 セオライト生炭による活性化水素の含有量

分離された物質	NaX		CaX		シリカアルミニア	
	ヘテガソ	ヘテナフ	ヘテガソ	ヘテナフ	ヘテガソ	ヘテナフ
CH ₄	5.5	19.2	9.0	5.7	5.4	
CaH ₄	19.3	18.6	5.1	3.1	5.2	
CaH ₅	13.1	10.6	14.9	5.4	13.8	
CaC ₂ H ₆	7.7	5.8	14.6	3.4	4.7	
CaC ₂ H ₇	0.1	0.4	14.3	16.0	9.6	
CaC ₂ H ₈	5.0	3.5	3.9	2.0	3.8	
CaC ₂ H ₉	0.1	0.3	14.7	17.7	8.6	
CaH ₆	8.4	8.7	2.1	1.9	4.9	
CaH ₇	13.4	13.3	9.3	18.0	17.0	
CaC ₂ H ₅	10.4	10.4	7.1	15.3	6.6	
CaC ₂ H ₆	0.2	1.5	1.6	1.3	4.6	
CaC ₂ H ₇	5.6	5.0	1.7	3.6	9.9	
CaC ₂ H ₈	0.6	2.5	2.0	4.1	3.9	
CaC ₂ H ₉	103.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
Na ⁺ (mol)	600	510	470	420	360	500?

Calalytic cracking
C₁—C₄ 分離生成は 10dmol当たり mol/L
C₁—C₄ 分離生成は 10dmol当たり mol/L
ただし LHSV = 1

シリカアルミニアは活性よりも高い活性を示すばかりでなく、その分解生炭活性はパラフィン、イソオレフィンに當るところが見いだされた。これに対し NaX はシリカアルミニアに匹敵する分解活性をもつが CaX よりも低く、しかもその生成物はほとんど直済活性が高いためであった(表 4.5)。この分解生炭活性分布からみると、CaX は直済活性よりも高い活性を示すばかりでなく、また NaX は直済活性よりも高い活性を示すばかりでなく、それは分解活性を促進するものとあえられた。また CaX はその組成(5% A)に基因する分子あるいは作用により、パラフィンの分解活性をもつが、その生炭物はイソパラフィンをほとんど含まず、またイソパラフィンに、に対しては全く活性を示さないことが知られた。

このように、アルカリまたはアルカリ土類金属を含む活性アルミニケートが炭化水素の分解反応に対して大きな活性をもつという発見は、それまで常識からすれば予想外であった。従来の粗油分解触媒である無定形シリカアルミニウムの活性は、アルカリまたはアルカリ土類金属により活性されることが知られていましたからである。すなわち合成シリカアルミニウム触媒の開発段階の初期の

4.3 ベビドとしての应用

研究において、Na イオンの含有量を Na₂O として 0.25 wt% 以下まで維持することにより、強炭の活性と安定性が向上することが認められた。やして Na⁺ の除去のために、触媒をヒドロゲルの状態で精製や水溶性アルミニウム塩またはアンモニウム塩でイオン交換し、その後、乾燥および活性化処理を行って蒸留能触媒を開発していた。

このような経験から、ゼオライトの Na⁺ を他の各種カチオノによって交換し、活性を向上させる多くの試みがなされたが、行なわれたのは当然といえよう。

ゼオライト 13X または Y を酸洗で処理し、その Na⁺ の大部分を H⁺ で交換すると、そのはの乾燥、焼成工程によっては晶出が遅延されてしまう(101, 102)。そこで H⁺ を NH₄⁺ でイオン交換後、空気焼成したンセニアを焼成させ、既にカチオニ型ゼオライトを得たが、この調整法を適用する(103)。

安定性の観点から Y 型ゼオライトが選択され(104), Na⁺ を 2 倍または 3 倍の多価金属カチオノ(Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ あるいは Cr³⁺, La³⁺などの希土類)および NH₄⁺ でイオン交換し、さらに適切な焼成および水蒸気処理を行なうと、活性遷移はより安定性の面で格段にすぐれた結果が得られることが見いだされた(105, 106)。この場合、イオン交換の際の pH を 7.8 に保つこと、Na⁺ 含有量を最終的に 0.25 wt% 以下とすること、多価金属イオン交換率を 40~95% とし、および NH₄⁺ で交換することなどが重要なポイントであるとされていく。

なおセオルデナイト(Zeolite, Zeolon)は触媒性が大とく、通常は烷化することによりプロトン型の HZ を得ることが可能であり、Keough らによればこの HZ は耐熱性が高く(800°C), 構造分解性も大きく、分離生成物は酸和炭化水素に富むといわれる(107)。一方, Adams らの研究によれば, HZ は粗油の接触分解において初期活性が高いが、コーカス生成量が多いため、活性低下が大きい(108)。分離生成量が多いのはコーカスへの生成量の多いことの反映である。

以上に述べたような調製法で得られるゼオライト系活性分離触媒の特徴は、従来の合成シリカアルミニウム触媒に比べて、高い活性とすぐれた選択性をもつことがある。Weisz らの研究によれば RE(希土類イオン交換) X, Y または

Disproportionation of toluene by Various cation - exchanged zeolites

4 マオライの判定

図 4-24 REX 割合によるキレンの反応

	177	204
反応温度 (°C)		
ケイレン含有率(%)	30 (8.6)	70 (5.6)
反応時間		
民化半期	48 (8.6)	60 (5.6)
生分解率(%)	68.4	78.0
M ⁺ -ゼオライト	17.4	11.1
ハエノ	14.7	9.9

1.1 反応条件: $T = 400^{\circ}\text{C}$, $P = 0.6 \text{ atm}$, $\text{H}_2 = 400 \text{ ml}/\text{min}$

1.2 不活性ガス: ニオジムを基にした膜

1.3 177°C では不活性ガス: N_2 で、 204°C では SO_2 を用いた不活性ガスで、他にごく少

量のベンゼンとトリメチルベンゼンが認められた
下に示す。一方高交換率 HY (交換率 78%) 樹脂では速に不活性反応が優勢
である。一方高交換率 HY (交換率 78%) 樹脂では速にキレン異性体収率の約 2
倍、トドエノンおよびトリメチルベンゼンの収率は、キレン異性体収率の約 2
倍に達することを報告している。

常圧流通系で 204°C および CoX を触媒に用いたロキシレンの反応において、
松本ら^[10]は、異性化反応が不活性反応よりも優勢で、その活性化エネルギー
はイオン交換率および水の吸着量によって変化しないが、不活性の活性化エネ
ルギーはこれらにより大きく変化することを見だしている。

C. 不活性化

以上に示したようにジアルキルベンゼンの不活性化と異性化との関係は、反応
条件下によりまたゼオライの交換カチオンの種類によっても影響される。たし
て従来の固体酸触媒では活性が非常に低かった不活性反応に、ゼオライトが高
い活性を示すことには、ゼオライト触媒の特徴の一つであるといえる。
トルエンなどのメチルベンゼンの不活性反応も、ゼオライトイ触媒を用
いて研究されている。松本ら^[11]が X 型ゼオライトを触媒に用いてトルエンの
不活性反応を行なった結果では、転化率を 50% 近く上げるためにには、 550°C
の高い温度を必要とするので、脱アルキル反応が併起し、生成したベンゼン/キ
レン比は 4~7.5 にも達する。Ishikawa ら^[12]は Y 型ゼオライトを触媒に用い、
トルエン、エチルベンゼン、クリンの反応を行なっている。脱カチオン Y,
SmY 触媒が高い活性を示し、またアルキル芳香族の脱アルキル基が大きい
ほど反応速度は高い。しかしクノーンでは脱アルキルが主反応となるため、ベンゼ
ンの収率が急増する。一方、トルエンでは脱反応が比較的少なく、転化率 31.4

表 4-25 各種カチオニカチオナイトにおけるキレンの不活性化

ゼオライ ト	イオノ ニカチ オナ イト (Å)	活性 (%)	活性 (%)	C ₆ H ₆ (mol %)			C ₆ H ₆ (mol %)		
				B	X	u-MgB	T	X	u-AlR
H-ZE	—	90	70	31	43	42	5	24	24
NH ₂ Z	—	95	70	35	42	37	6	22	35
B-Z	0.31	72	70	21	6	5	0	5	5
B ₂ Z	0.91	72	60	20	21	1	11	11	1
NH ₂ Z	0.65	64	70	11	11	0	—	—	—
Al ₂ O ₃ Z	0.65	54	50	11	11	0	—	—	—
Ca ₂ Z	0.99	65	70	0	0	0	—	—	—
Ca ₂ Z	0.97	73	70	0	0	0	—	—	—
Ca ₂ Z	1.17	79	70	15	4	4	0	2	5
HM ₁₅	—	66	70	57	36	37	4	21	21
NH ₃ M	—	92	70	52	39	40	4	22	22
G ₂ A ₁ N	1.12	43	70	11	11	0	—	—	—
B ₂ A ₁ N	0.31	55	70	5	1	1	0	1	0
C ₂ A ₁ N	1.12	74	70	23	15	17	0	9	10
NH ₃ S	61	50	35	26	31	2	14	69	15
ソルカナ ツルカナ	—	50	1	0.3	0.4	0	—	—	—

1.1 E.T. 条件: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $P = 540 \text{ hPa}$

1.2 HCl を所定量加え、水酸化ナトリウムで中和して用いた。

1.3 すべてのゼオライトは、ナトリウム化物と酸素化セリウム酸化物を含む。

1.4 空気活性化による。

400°C

1.1 E.T. 条件: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $P = 540 \text{ hPa}$

1.2 HCl を所定量加え、水酸化ナトリウムで中和して用いた。

1.3 すべてのゼオライトは、ナトリウム化物と酸素化セリウム酸化物を含む。

1.4 空気活性化による。

%の場合には生ずるベンゼンとキレンの割合はほぼ 1 対 1 となる。
トルエンの不活性反応に関する限りでは、Benesiuu がこれをヤルル反応として各
種ゼオライト触媒の活性比較を行ない、H-ゼオライトが Y 型ゼオライトの
活性を示すことを見だしている。筆者ら^[13]が行なった、ヤルルナ
イ触媒の活性を示すことを用いてトルエンの不活性反応の結果を表 4-25 に示
す。触媒上の角压流通系におけるトルエンの不活性化反応はは早しい。ブローリン外
部反応が少なく、生成ベンゼンとキレンの割合はは早しい。ブローリン外
部のカチオン交換ゼオライトでは 2 回ガチャオンでは Be のみに活性があり、Y
型ゼオライトでは比較的高い活性を示す。他の Ce でも非常に低い値を示さ
ない。この理由は、ゼオライトの粗孔が烃の異状の構造をもち、しかしこの主
空洞内部に文献カチオノがおもに位置する点にある。このためゼオライト

Reagent temp.	Reaction time		Reaction products				Yield (%)		
	時間 (min)	反応温度 (°C)	CH ₃ X	C ₂ H ₅ X	C ₃ H ₇ X	C ₄ H ₉ X	CH ₃ COX		
N ₂ X	0	25	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ X	0.23	25	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
N ₃ X	0	25	0	0	0	0	0	0	0
C ₂ X	0.04	25	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
C ₃ X	0	25	0	0	0	0	0	0	0
S ₂ X	0	25	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ X	0	25	0	0	0	0	0	0	0
Z ₂ X	0.27	25	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
Cd ₂ X	0	25	0	0	0	0	0	0	0
L ₂ X(1)	0.27	25	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
L ₂ X(2)	0.39	25	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39
C ₂ X	0.23	25	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
HY	0.56	25	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56

表 129 ベオライ 1 の室温活性とプロピレン重合性 (反応温度 100°C)

4. ベオライ 1 の作用

Norbornane, CaX, NaX さらには CaA を触媒に用いて供給オレフィンの重合を研究し、オレフィンの反応性は $(\text{CH}_3)_2\text{C} > \text{NaX} > \text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2 > \text{CH}_3 =$ CH_2 の順であり、触媒の活性は $\text{CaX} > \text{NaX}$ であると報告している。しかし触媒活性がきわめて高い NaX がかなりのプロピレン重合活性を示すことで、またこの重合反応によりオレフィン類が生成するが、粗粗の有効性が CaA のものよりも触媒活性が認められない。 CaA にも触媒活性が認められない、これらの側面は化水素を細孔内に秘差できない。 CaA は形用からることなどから、必ず用いたベレッタ法のゼオライ 1 は、成形用の触媒前駆の反応への影響などが現われているがそれがある。

つねに前駆の反応では、否い觸媒活性をもつ HY 、固体酸性に苦くオレフィンの重合反応では、否い固体活性をもつ HY 、触カオソ Y , REN, H₂REN などのゼオライ 1 が高い触媒活性を示し、室温から 100°C 程度の温度で十分に反応を進行させることができる。前述から、各量のカチオン交換ゼオライ 1 の触媒のプロピレン重合活性と、その Benzene 上による触媒性 ($\text{PK}_{\text{B}} + 1.5$ 以上)との間に表 129 に示すよう平行関係がある。

4.1.1.1. 反応条件

を述べている。最近、Barclay¹¹¹ はセラルデナイト触媒上でオーブルビーンエーテルのカチオン重合を行ない、おもにナトリウムが生成することを述べている。しかしながら反応は進行しないため、反応速度は原料のボリマー中の分子が遅くなり、重合速度は小さくなる。また Barclay¹¹¹ は NaX 上でスニレンのカチオン重合が 50°C で進行し、この反応の際は反応時にビオライト上の水が関与していると報告している。ただしエチレンの活性は、中間物のユカルカルボニウムイオンが不安定なために、比較的高い反応速度が必要であり、この条件下では 1 ラックが供給するので、生成物は液体か、

ら C_1 , C_2 まで幅の広い分布を示す。

C 配位重合

オレフィンの場合は、このよりなカルボニウムイオン重合のほかに、溶液金属化合物を触媒とする重合重合がある。ゼオライ 1 は金属カチオンを比較的安全に固定できることとも、溶液としての大きな利点である。この特徴を利用して還元金属カチオンを包囲し、これによるオレフィンの置換重合が決まりたところあるいは Co 交換ゼオライ 1 によるエチレンによるプロピレンの低重合反応が Jones¹¹² により行なわれたが、反応温度を 200°C 以上で行なったところが、これらオレフィンの二量体のはかに C_1 , などのタラッキン生成物が認められた (表 1-30)。さらに Rickert¹¹³ は、 NiY が燃を用いたニテレンの重合反応の動力学的研究を行なっている。ここでも反応温度を 70°C 以上にして、反応の動力学的研究を行なっている。

5.1.2. 重合温度は非常に大きいことを認めている NiY

反応温度は 11, Rh₂N₂ を反応時に 300~400°C で此気泡発するか、水素吸収中に 300°C で処理した触媒を用いると、室温でエチレンの二重化が選択的に進行するところを見いたした。この触媒は溶液中で焼成したりが溶液中で高温時間選元する。一方、活性は著しく減少してしまう。また反応温度を 60°C 以上にするとき、活性は著しく減少する。そして室温で CO₂ により著しい反応作用を受け

4. セオライ 1 の結果

タルベンゼンの異性体中、熱力学的には最も安定だが、一方最も分子形の大きい、1,3,5-異性体の占める割合が非常に少ないことを見だしている(表4-27)。そして同じ反応条件下では、より有効割合の大きいカリカルミナ、HYに比べて、1,3-5-異性体の割合はるかに大きい。また異性化反応は不均化反応よりも容易に進行することから、カルチナイト空どうの大きさは1分子反応である異性化には十分だが、2分子反応である不均化、特に1,3-5-異性体を生成する中间体(1,1-ジフェニルオクタン)の生成には段々とこれを指摘している。

D. ドラムスアルキル化

異なるアルキルベンゼン間で倒鉢アルキル基の移動が生ずるドラムスアルキル化反応は、不均化との相似性が期待され、同様にH-セルチナイトにより容易に進行するが、HY触媒もまた、この反応に比較的高い活性を示す。

筆者ら⁽¹⁴⁾は、エチルトルエンとトルエンとのドラムスアルキル化反応をH-セルチナイト触媒により行なうと、ジエチルベンゼンの不均化の場合と同様の結果を得た。Table 4-28に示すところ、トリエチルアルミニウム(トリエチルアルミニウム:タルタル:タルタル:タルタル:タルタル:タルタル)による反応の結果

Table 4-28 Comparison of alkylbenzenes produced by
タルタル:タルタル:タルタル:タルタル:タルタル:タルタルによる反応
タルタル:タルタル:タルタルによる反応

触媒 (wt%)	H ₂		HY		phenene and m - ethyltoluene	
	300	200	300	300	20	20
タルタル (ml/mol)	160	160	60	160	160	160
タルタル (ml/mol)	2.6	0.9	0.4	2.7	1.6	0.4
タルタル:タルタル:タルタル タルタル:タルタル:タルタル	7.8	2.0	0.8	1.0	2.5	(3.3C)

タルタル:タルタル:タルタル

1,1-DiMe ₂ -3-Et	37.8	14.6	6.5	38.2	36.4	3.2
1,1-DiMe ₂ -4-Et	14.4	16.0	20.1	15.1	19.6	35.7
1,4-DiMe ₂ -2-Et	21.1	21.9	21.9	16.5	14.6	23.9
1,3-DiMe ₂ -4-Et	26.7	45.3	51.6	79.6	29.0	16.4
1,2-DiMe ₂ -4-Et						20.9
1,3-DiMe ₂ -2-Et						1.9

タルタル:タルタル:タルタル

1-Me ₂ -3,5-diEt	52.7	19.7	10.1	28.1	52.0	46.4
1-Me ₂ -3,4-diEt	8.7	15.9	16.2	7.4	9.6	9.8
1-Al ₂ -2,4-diEt	19.2	30.1	26.6	19.6	19.5	20.3
1-Al ₂ -2,5-diEt	19.9	34.3	47.1	17.9	16.9	21.2
1-Me ₂ -2,3-diEt						0.8
1-Me ₂ -2,6-diEt						1.1

Reaction temp. (°C)

4. ヒドリとしての利用

様に、低い活性率では、生成トリアルキルベンゼンの異性体分布において、大きな地殻を有する HY触媒の場合に比較して、1,3-5-異性体の占める割合が非常に小さいことを見だした(表4-28)。この反応において、H-セルチナイト触媒では1,3-5-異性体が最も初期生成物であるために対して、H-セルチナイト触媒では1,2,4-異性体が初期生成物となる。熱力学的には不利だが分子量の小さな1,2,4-異性体が初期生成物となることが認められた。同様にトノノアルキルベンゼンとトランスクルキル化反応において、筆者ら⁽¹⁵⁾はH-セルチナイトが高い触媒活性を示し、しかも反応物個々の不均化反応よりもトランスクルキル化が優先的に進行するが、トノノアルキルベンゼン各異性体の反応性は1,2,4>1,2,3>1,3,5の順となり、分子形の最も大きい1,3,5-トリノアルキルベンゼンの反応性が特に低いことを見いたした。

ゼオライ 1触媒は以上の通りに、アルキル芳香族の異性化、不均化およびトランスクルキル化反応において活性を示し、特にセルチナイトにおける反応を効果的に促進する。しかしながら、セルチナイトの超微粉過濾の状態のため細孔の両末端がコータスによりふきがれると内部の活性サイトが触媒として使用されないうちにも失活してしまう。しかもその細孔の有効径がヘンゼンほど開口部の大さきがいため、コードスによる開口部はより容易に起こると思われる。そのため前述としての寿命はセルチナイトにおいては短く、この欠点を工業化圧縮などで改良すればそれが可能となることが、工業触媒としての利用における重要な点である。最近、トルエンの不均化反応(6.4%炭素)に、H-セルチナイトを主体としたが得られ、さらに H-セルチナイトの異形部源は金属性で、シノナルナフタレンの異化に有効で、シノナルナフタレン異性体混合物から工業的に有効性は2.6倍以上2,7-異性体製造のプロセス(6.6%炭素)に用いられている。

4.5.9 オレフィンの重合

A. 鋼盤

ゼオライ 1触媒によるニチテレン、プロピレンなどの低級オレフィンの重合反応の研究は、比較的早くから行われていた。一般にオレフィンはブローランジ反応して容易にカルボニウムイオンを生成し、以下最終的に重合反応が進行す